

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

Invention: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME

SEP 14 2005

I hereby certify that this JP 08-044066 - 9 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

Maria T. Sanchez  
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-44066

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1			
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/ 30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-180168

(22)出願日 平成6年(1994)8月1日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 西 峰雄

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化成株式会社黒崎工場内

(72)発明者 牧島 秀夫

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化成株式会社黒崎工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 表面反射防止塗布組成物

(57)【要約】

【目的】 フォトリソグロウの表面反射防止膜として適切な低屈折率を有し、水性媒体によって除去可能であり、また、塗布膜内に異物も発生せず、現像後の残渣の発生の極めて少ない、表面反射防止膜を形成するための組成物を提供する。

【構成】 水溶性フッ素化合物及び水を含む表面反射防止塗布組成物において、水溶性フッ素化合物が、フッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸及びその非金属性塩、並びに、フッ素化アルキルポリエーテルカルボン酸及びその非金属性塩からなる群から選ばれる1以上の化合物を含有する表面反射防止塗布組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性フッ素化合物及び水を含む表面反射防止塗布組成物において、水溶性フッ素化合物が、フッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸及びその非金属性塩、並びに、フッ素化アルキルポリエーテルカルボン酸及びその非金属性塩からなる群から選ばれる 1 以上の化合物を含有することを特徴とする表面反射防止塗布組成物。

【請求項 2】 フッ素化アルキルスルホン酸及びその非金属性塩、並びに、フッ素化アルキルカルボン酸及びその非金属性塩からなる群から選ばれる 1 以上の化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載の表面反射防止塗布組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子等の作成における微細加工法において、フォトリソグラフィーにおけるパターン形成用材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路の製造等に代表される微細加工技術は、近年益々その加工精度を向上させており、ダイナミックランダムアクセスメモリー (DRAM) を例にとれば、現在では、サブミクロンの加工技術が大量生産レベルの技術として確立されている。このサブミクロンの加工には g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm)、KrF エキシマレーザー光 (248 nm) 等の短波長の光を用いたフォトリソグラフィー技術が利用されている。これらのフォトリソグラフィー技術では、フォトレジスト組成物が使用されるが、このフォトレジスト組成物も改良を重ね高性能なフォトレジスト組成物が種々提案されている。

【0003】 このフォトレジスト組成物に要求される特性としては、より高い解像性を有することは勿論であるが、転写されたパターンの寸法が、フォトレジスト組成物の塗布膜厚によって変動しないことが重要である。しかし、フォトリソグラフィーにおいては、光干渉の影響を受けるため、レジストの膜厚の変動に対するパターンの寸法変動を低下させることには限界があった。

【0004】 即ち、照射される光は通常単色光であることもあり、フォトレジスト膜内に入射された光は、フォトレジスト膜の上下の境界面において膜内多重反射を繰り返す。その結果、干渉作用によってその実効的な光量が塗布膜厚によって変化するため、転写されるパターンの仕上がり寸法が、塗布膜厚の変動に応じて周期的に変化してしまい、パターンの寸法精度に限界があった。

【0005】 この問題点を解決する手法として、フォトレジスト膜上に反射防止膜を形成させ、上記膜内多重反射の影響を小さくし、寸法制御性を向上させるという方法が提案されている (特開昭 60-149130 号、特開昭 62-62520 号、特開昭 62-62521 号、

特開平 5-188598 号等)。反射防止膜は、フォトレジスト膜とは異なる屈折率をもった透明な膜であり、その膜厚と屈折率とを適当に選択することによって有効に光干渉を起こさせ、膜内多重反射の影響を小さくするものである。

【0006】 図 1 は、反射防止膜による膜内多重反射の軽減の原理を示す模式的断面図である。処理されるべき基板 23 上にはフォトレジスト膜 22 が形成され、さらにフォトレジスト膜 22 上には反射防止膜 21 が形成されている。照射光 20 は、反射防止膜 21 及びフォトレジスト膜 22 を透過して基板 23 に到達し、基板 23 で反射される。反射された第 1 の反射光 24 は、反射防止膜 21 とフォトレジスト膜 22 との境界面 26 に到達し、その一部は反射され (第 2 の反射光 27)、残りは透過する。透過した光の一部は、さらに反射防止膜 21 とその外側との境界面 25 で反射される (第 3 の反射光 28)。この上記第 2 の反射光 27 と第 3 の反射光 28 とに干渉を起こさせることによって、その強度を小さくすることが可能になる。

【0007】 しかしながら、従来の反射防止塗布組成物には以下に述べるような様々な問題がある。第 1 に、反射防止膜の膜厚を  $(\lambda/4n)$  の奇数倍とする ( $\lambda$  は照射光の波長、 $n$  は反射防止膜の屈折率を表す) だけでなく、反射防止膜を形成する表面反射防止塗布組成物の屈折率をフォトレジスト膜の屈折率の平方根とするのが好ましいとされているが、この屈折率に限界があるという問題があった。

【0008】 即ち、一般的に、フォトレジスト膜の屈折率は 1.6~1.7 程度であるので、反射防止塗布組成物の好ましい屈折率は 1.27~1.3 程度となるが、一方、従来のフォトリソグラフィー技術に要したフォトレジストの塗布-露光-現像のプロセスを変更させないために一般的に使用されている水性媒体の現像液によって反射防止膜をも溶解除去できるのが工業的に極めて好ましく、その結果、反射防止塗布組成物には、水溶性であることも要求される。しかしながら、現在知られている水溶性の反射防止塗布組成物の屈折率は 1.4 程度であって、上記のような低屈折率の値には到達していないのである。

【0009】 第 2 に、たとえ低屈折率であっても、塗布後短時間 (例えば 24 時間以内) の間に、膜内に粒状の異物が発生し、使用に供せない状態になるという問題もあった。また、第 3 に、反射防止膜形成後、フォトレジスト膜の現像を行なった際に、現像後の残渣 (スカム) が多く発生するため実用に供せないという問題もあった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記の背景に鑑み、低屈折率 (1.4 以下) であり、且つ水媒体にて良好に塗布膜を形成、除去ができ、且つ、残渣

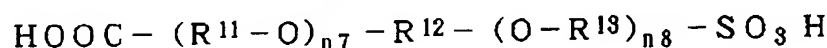
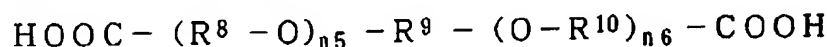
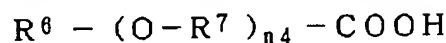
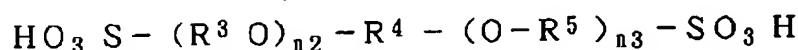
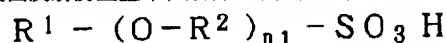
(スラム)の発生が極めて少ない総合的に優れた表面反射防止塗布組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明者らが種々検討を重ねた結果、特定の化合物を用いた表面反射防止塗布組成物を用いれば、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、水溶性フッ素化合物及び水を

含む表面反射防止塗布組成物において、水溶性フッ素化合物が、フッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸及びその非金属性塩、並びに、フッ素化アルキルポリエーテルカルボン酸及びその非金属性塩からなる群から選ばれる1以上の化合物を含有することを特徴とする表面反射防止塗布組成物、に存する。

【0012】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明においては、表面反射防止塗布組成物に水溶性フッ素\*



【0015】(ただし、上記式中、 $R^1$ 及び $R^6$ はそれぞれ水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されているアルキル基を表し、 $R^2 \sim R^5$ 及び $R^7 \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されているアルキレン基を表し、複数の $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{13}$ はそれぞれ同一でも異なっているてもよく、又、 $R^3$ 及び $R^6$ 、 $R^8$ 及び $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{13}$ についてはそれぞれ同じ分子内で同じでも異なっているてもよく、 $n1 \sim n8$ はそれぞれ1以上の整数を表す。)

尚、ここで、 $R^1$ 及び $R^6$ のアルキル基の炭素数は、通常1~20程度、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{13}$ のアルキレン基の炭素数は、通常1~5程度、 $R^4$ 、 $R^9$ 及び $R^{12}$ のアルキレン基の炭素数は、通常1~20程度である。

【0016】本発明では、上記のようなスルホン酸やカルボン酸を非金属性の塩の形で使用することもできる。本明細書においては、非金属性塩とは、金属を含まない塩を意味する。上記のスルホン酸やカルボン酸の非金属性塩としては、例えば、アンモニウム塩、モノアルキルアンモニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等のアルキル基で置換されていてもよいアンモニウム塩が挙げられる。上記塩を構成するアルキル基としては、通常、炭素数1~3程度のアルキル基が挙げられ、そのうち水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されてい

\*化合物としてフッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸及びその非金属性塩、並びに、フッ素化アルキルポリエーテルカルボン酸及びその非金属性の塩から選ばれる少なくとも1種を含有することを必須とする。

【0013】その使用量に特に制限はないが、全組成物重量に対し、好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上であり、また、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。一般的に知られているポリビニールアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニールピロリドン等では屈折率が十分でない。本発明で用いるフッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸及びフッ素化アルキルポリエーテルカルボン酸としては、代表的には、下記の一般式を有する化合物が挙げられる。

【0014】

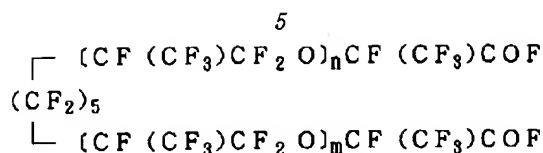
【化1】

てもよい。上記スルホン酸やカルボン酸の金属塩を用いた場合、処理されるべき被処理物(基板)を金属が汚染してしまうことがあり、好ましくない。

【0017】本発明では、フッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸及び/又はその非金属性塩を使用するのが好ましい。上記のフッ素化アルキルポリエーテルスルホン酸又はその塩やフッ素化アルキルポリエーテルカルボン酸又はその塩の分子量は、目的に合致する限りにおいて特に制限はないが、通常300以上、好ましくは500以上、また通常10000以下、好ましくは5000以下である。又、これらは、2種類以上混合して使用しても良い。このような水溶性フッ素化合物の具体例としては、Aldrich社より試薬として市販されているE. I. du Pont社製のNafion(登録商標)と総称されるペルフルオロアルキルポリエーテルスルホン酸等のスルホン酸類や、ペルフルオロ-2, 5, 8, 11-テトラメチル-3, 6, 9, 12-テトラオキサペンタデカン酸、ペルフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸、及び、PCR Inc.より試薬として市販されているペルフルオロポリエーテルジアシドフルオリドの加水分解生成物であるジカルボン酸等のカルボン酸類が挙げられる。なお、上記ペルフルオロポリエーテルジアシドフルオリドとは以下のような構造の化合物である。

【0018】

【化2】



【0019】(ただし、 $m+n=3$ 又は $m+n=4$ 。)  
上記の水溶性フッ素化合物は、その2種以上を含有させることができる。本発明の組成物は、上記の化合物と水のみを含有してもよいが、更に屈折率を低下させるために、上記以外の水溶性フッ素化合物を含有するのが好ましい。該水溶性フッ素化合物としては、ペルフルオロアルキルスルホン酸やペルフルオロアルキルカルボン酸等のフッ素化アルキルスルホン酸やフッ素化アルキルカルボン酸が挙げられ、具体的には、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ペルフルオロデカンスルホン酸、ペルフルオロオクタ酸、ペルフルオロデカ酸、ペルフルオログルタル酸、ペルフルオロセバチン酸等の炭素数が4～20のモノー又はジースルホン酸やモノー又はジカルボン酸が挙げられる。この中では、特にスルホン酸化合物が好ましい。また、これらの非金属性塩を使用することもでき、例えば、アンモニウム塩、モノアルキルアンモニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等のアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩が具体的に挙げられる。

【0020】上記塩を構成するアルキル基としては炭素数1～3のアルキル基が好ましく、また、そのうち水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい。上記スルホン酸やカルボン酸の金属塩を用いた場合、処理されるべき被処理物(基板)を金属が汚染してしまうことがあり、好ましくない。なお、上記のペルフルオロアルキルスルホン酸及びその非金属性塩並びにペルフルオロアルキルカルボン酸及びその非金属性塩からなる群からその2種以上を含有させることもできる。

【0021】これらのさらに含有させる水溶性フッ素化合物の含有量は、多い方が屈折率が低下するので好ましいが、多すぎると良好な塗布膜が形成できない等の問題が発生することがあるので、通常全固形分重量に対して95%以下、好ましくは90%以下である。

【0022】本発明の組成物は、溶媒として水を用いるが、フッ素化合物の溶解性を向上させるために、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール類、酢酸等の低級アルキルカルボン酸類等の水と混合しうる有機溶媒と水との水性混合溶媒を用いても良い。この場合、有機溶媒の混合割合が多すぎると下層のフォトレジスト膜を溶解してしまうことがあるので、その使用量は、通常全溶媒に対して30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0023】本発明の組成物では、上述の化合物の以外に、良好な塗布膜を形成させ、また、形成した塗布膜の安定性を向上させる為に、水溶性液状フッ素化合物を共

6

存させることも可能である。これらの水溶性液状フッ素化合物は、溶媒として使用されるものであり、1気圧での沸点が50℃以上、好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上であり、且つ、0℃以上に液状である水溶性フッ素化合物であり、具体的には、トリフルオロエタノール、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロアミルアルコール等のフルオロアルキルアルコール類、フルオロ酢酸等のフルオロアルキルカルボン酸類、トリフルオロメタンスルホン酸等のフルオロアルキルスルホン酸類等が挙げられる。この中では、特に炭素数6以下のフルオロアルキルアルコール類が好ましい。これらの水溶性液状フッ素化合物の水に対する溶解度は、高い方が好ましいが、上記水性混合溶媒に溶解するものであれば実用上差し支えない。この水溶性液状フッ素化合物は必ずしも本発明の組成物中に含有させる必要はないが、塗布膜の安定性を向上させ、また、より低い屈折率を達成するために含有させることが好ましい。水溶性液状フッ素化合物の使用量としては、多すぎても効果の改善に上限があるばかりではなく、塗布膜の性状を損なう等の問題が発生することがあり、又少なすぎても効果の改善がないため、通常全溶媒成分に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～8重量%、更に好ましくは1～6重量%使用する。

【0024】本発明の組成物は、他のフッ素系等の低屈折率を有する化合物を添加することもできるが、この場合の低屈折率化合物は上記媒体に可溶性であり、かつその混合率は全固形分に対し20重量%以下であることが好ましい。本発明の組成物中には、更に塗布性を改善するために界面活性剤等を添加してもよい。又、上記膜内多重反射の影響を実効的に小さくするために吸光剤を添加することもできる。

【0025】本発明の表面反射防止塗布組成物は、通常、基板上に塗布されたフォトレジスト膜上に塗布され、反射防止膜として作用する。フォトレジスト膜は反射防止膜を介して露光されパターンが転写された後、現像によってパターンが形成される。フォトレジスト膜を形成させるためのフォトレジスト組成物としては、原理的に単色光を用いる全てのフォトレジスト組成物が使用できる。即ち、従来のg線、i線、エキシマレーザ光(248nm, 193nm)用のフォトレジスト組成物が使用でき、また、材料としてはポジ型、ネガ型のいずれでも使用できる。

【0026】具体的なフォトレジスト組成物としては、①ポリ桂皮酸ビニル系及びポリイソブレン環化ゴム系の光架橋型のフォトレジスト組成物(有機合成化学協会誌、第42巻、第11号、979頁等)、②1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とを有機溶媒に溶解してなるもの(有機合成化学協会誌、第42巻、第11号、979頁、特開昭62-136637号、特開昭62-153950号等)、③光照射で発

生する酸又は塩基によって重合又は解重合して、フォトレジストの性能を発現する、所謂化学増幅型フォトレジスト（特開昭59-45439号、特開平4-136860号、特開平4-136941号等）、等が挙げられる。

【0027】①のフォトレジスト組成物に用いる樹脂としては、ポリビニルアルコールと桂皮酸クロリドから製造されるポリ桂皮酸ビニル樹脂や、1, 4-シスポリイソプレンを主成分とする環化ゴム系樹脂が挙げられる。また、必要に応じて、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ジ-（4'-アジドベンジリデン）シクロヘキサノン等の光架橋剤を添加してもよい。

【0028】②のフォトレジスト組成物に用いる1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物の、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル誘導体、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル誘導体、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。ここで、フェノール性水酸基を有する化合物としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、没食子酸エチル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、フェノール類とアルデヒド類とから製造されるポリフェノール類、ノボラック樹脂等が挙げられる。

【0029】②のフォトレジスト組成物に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール誘導体とアルデヒド誘導体とを重縮合させたノボラック樹脂類や、アクリル酸誘導体、桂皮酸誘導体、スチレン誘導体、マレイン酸誘導体等をモノマーとしてこれを重合させたポリマー類等が挙げられる。

【0030】③のフォトレジスト組成物としては、ポリ（p-tert-ブトキシカルボニルオキシ）スチレン等の酸に対して不安定な基を有する樹脂と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセナート等の光照射によって酸を発生する化合物とからなり、光照射部が現像液に可溶化又は不溶化するフォトレジスト組成物等が挙げられる。また、フェノール誘導体とアルデヒド誘導体とを重縮合させたノボラック樹脂類と、アルコキシメチル化尿素やハロゲン化メチルトリアジン等の光照射によって酸を発生する化合物とからなり、光照射部が現像液に不溶化するフォトレジスト組成物等も挙げられる。

【0031】フォトレジスト組成物は、通常有機溶媒を含有するが、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル等の酢酸エステル類；エチルセロソルブ等の、モノ又はジ-エチレングリコールのモノ又はジ-アルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等の、モノ又はジ-プロピレングリコールのモノ又はジ-アルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の、アルキルセロソルブアセテート類；炭酸エチレ

ン、γ-ブチロラクトン等のエステル類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン等のケトン類；乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸エチル等のヒドロキシ、アルコキシ又はオキシアルキルカルボン酸アルキルエステル；等が挙げられる。

【0032】これらの溶媒は、樹脂や感光剤の溶解性、フォトレジスト組成物の安定性等を考慮して適宜選択される。また、これらのフォトレジスト組成物は、必要に応じて、塗布性改良のための界面活性剤や、感度向上のための増感剤等を含有していてもよい。パターン形成に使用される基板としては特に限定されないが、シリコン基板、ガリウム砒素基板等のIC製造用基板が一般的である。

【0033】基板上にフォトレジスト組成物を塗布する方法、及び、フォトレジスト膜上に反射防止塗布組成物を塗布する方法に特に制限はなく、スピンコーター等を使用して、常法に従って行なわれる。得られたフォトレジスト組成物の膜厚は、通常0.3~5.0μ程度である。フォトレジスト組成物の基板上への塗布後、加熱乾燥処理を行なってもよく、通常、ホットプレート等を用いて、70~100℃で30~120秒間行われる。

【0034】反射防止膜の膜厚は、前述の反射防止の原理に従って、露光波長等によって適宜最適化すればよい。反射防止膜を形成するための組成物として、水溶性の組成物を用いた場合、形成された反射防止膜は露光後、アルカリ水溶液での現像時に、或は単に水洗することにより容易に除去できる。

【0035】基板上に形成されたフォトレジスト膜に像転写を行うのに使用する露光波長としては、通常g線（436nm）、i線（365nm）、XeClエキシマレーザ光（308nm）、KrFエキシマレーザ光（248nm）、ArFエキシマレーザ光（193nm）等が有効である。フォトレジスト膜及び反射防止膜を露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB）を行なってもよい。PEBの条件としては、ホットプレート等を用い、90~120℃で60~120秒程度の条件が好適に使用される。ホットプレートの代わりにコンベクションオープンを用いてもよいが、この場合は通常ホットプレートを使用した場合よりも長い時間が必要とされる。

【0036】露光後にフォトレジストを現像するためのアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシアニルアンモニウムヒドロキ

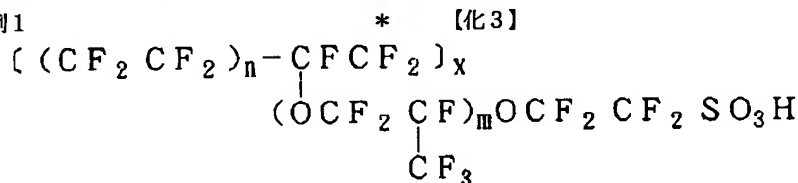
シド等の第四級アンモニウム塩等の水溶液もしくは、これにアルコール等を添加したものを使用することができる。

【0037】また、必要に応じて界面活性剤等を添加して使用することもできる。現像時間は30～180秒程度、現像温度は15～30℃程度が望ましい。なお、フォトレジスト現像液は、通常、使用に際し濾過して不溶物を除去して使用される。

【0038】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨をこえない限りこれらの実施例になんら限定されるものではない。

【0039】実施例1



【0041】この表面反射防止塗布組成物(A)を直径5インチのシリコンウェハにスピコートした後、ホットプレート上で95℃で60秒間加熱ベークして塗膜を乾燥し、約1000Åの膜厚の塗布膜を得た。この塗布膜の塗布膜性状の観察結果と屈折率の測定結果を表-1に示す。また、この塗布膜を23℃の水に浸し、塗布膜の溶解剥離性を観察した結果も表-1に示す。

【0042】つづいて、キノンジアジド系ポジ型フォトレジスト(東京応化工業(株)社製;TSMR-V90)を直径5インチのシリコンウェハにスピコートした後、ホットプレート上で90℃で90秒間加熱ベークして塗膜を乾燥し、膜厚10350Åのフォトレジスト塗布膜を得た。このフォトレジスト膜上に、表面反射防止塗布組成物(A)をスピコートした後、ホットプレート上で90℃で60秒間加熱ベークして塗膜を乾燥し、表面反射防止塗布膜(膜厚700Å)付のフォトレジスト塗布膜ウェハを得た。

【0043】このウェハを、g線ステッパー(GCA社製;DSW-6700B)を用い、テストパターン付マスクを介して露光し、ホットプレート上で120℃で90秒間PEBを行なった後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像した。1μmのライン&スペースが1:1に仕上がる露光量での、10μm角の現像抜きパターンと1μmのライン&スペースパターンとを走査型電子顕微鏡で観察した。結果を表-1に示す。

【0044】さらにつづいて、他のキノンジアジド系ポジ型フォトレジスト(三菱化成(株)社製;MCPRI6600)を同様にウェハに塗布及びベークし、10000Åから約100Åずつの間隔で12000Åまでの膜厚のフォトレジスト膜の形成されたウェハを複数枚得た。これに、表面反射防止塗布組成物(A)を前

\*ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて中和(中和率100%)した塩と、ペルフルオロアルキルポリエーテルスルホン酸(Aldrich社試薬;Nafion(登録商標)-perfluorinated ion-exchange powder)とを、重量比にて7:3で混合し、これを固形分濃度5%となるように水に溶解させた後、0.2μmのフィルターで濾過して、表面反射防止塗布組成物(A)を調製した。なお、上記Nafion(登録商標)とは、次のような構造の水溶性フッ素化合物である。

【0040】

【化3】

記と同様にして、フォトレジスト膜上に650Åの膜厚に塗布した。このウェハをi線ステッパー(ニコン社製;NSR175517A)を用い、テストパターン付マスクを介して露光し、ホットプレート上で120℃で90秒間PEBを行なった後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像した。同一露光量での0.7μmのマスクパターン像の仕上がり線巾を電子顕微鏡を用い測定し、フォトレジスト膜の膜厚変化に対する仕上がり線巾の変化の大きさを求めた。結果を表-1に示す。

【0045】比較例1

Nafion(登録商標)を使用しない他は実施例1にあるのと同様にして、表面反射防止塗布組成物(B)を調製し、これの塗布膜性状を観察し、また屈折率を測定した。また、実施例1と同様に溶解剥離性を観察した。結果を表-1に示す。

【0046】比較例2

Nafion(登録商標)をポリビニルピロリドン(BASF社製;ルビスコールK-90)に代えた他は実施例1にあるのと同様にして、表面反射防止塗布組成物(C)を調製し、これの塗布膜性状を観察し、また屈折率を測定した。また、実施例1と同様にして、溶解剥離性を観察し、また、フォトレジスト膜厚の変化に対する仕上がり線巾の変化の大きさを求めた。結果を表-1に示す。

【0047】比較例3

ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸のテトラメチルアンモニウム塩をペンタデカフルオロオクタンスルホン酸のアンモニウム塩に、Nafion(登録商標)をα-ペルフルオロノネニル-ω-メトキシポリオキシエチレン(C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>-CH<sub>3</sub>;ネオス社製;フタージェント-250)に、それぞれ代えた他は

11

実施例1にあるのと同様にして、表面反射防止塗布組成物(D)を調製し、この塗布膜性状を観察し、また屈折率を測定した。また、実施例1と同様にして、溶解剥離性、10 $\mu$ m角の現像抜きパターン及び1 $\mu$ mのライン&スペースパターンを観察した。結果を表-1に示す。

## 【0048】比較例4

ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸のテトラメチルアンモニウム塩をペンタデカフルオロオクタン酸のアンモニウム塩に、Nafion(登録商標)をポリアクリル酸に、それぞれ代えた他は実施例1にあるのと同様に表面反射防止塗布組成物(E)を調製し、この塗布膜性状を観察し、また屈折率を測定した。また、実施例1

12

と同様にして、溶解剥離性、10 $\mu$ m角の現像抜きパターン及び1 $\mu$ mのライン&スペースパターンを観察した。結果を表-1に示す。

## 【0049】比較例5

ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸のテトラメチルアンモニウム塩とポリビニルピロリドンとの混合比率を重量比7:3から8:2に代えた他は比較例2にあるのと同様にして、表面反射防止塗布組成物(F)を調製し、この塗布膜性状を観察し、また屈折率を測定した。また、比較例2と同様に溶解剥離性を観察した。結果を表-1に示す。

## 【0050】

【表1】



表 - 1

	塗布膜性状	屈折率	溶解 剝離性	10 $\mu$ m角の 現像抜き パターン	1 $\mu$ mのライン & スペース パターンが よく、現像 後、良好に 剥離する	フォトレジストの 仕上がり 市販品 の変化
実施例 1	良好	1.35	良好	現像後の 残渣はな く、異常 発生はな し	パターンの 剥離が良 好に観察 される	小
比較例 1	塗布膜の 中に粒子 が観察さ れた	測定不能	良好	—	—	—
比較例 2	良好	1.42	良好	—	—	大
比較例 3	良好	1.39	良好	現像後の 残渣はな く、異常 発生はな し	パターンの 剥離が良 好に観察 される	—
比較例 4	良好	1.42	良好	現像後の 残渣はな く、異常 発生はな し	パターンの 剥離が良 好に観察 される	—
比較例 5	塗布膜の 中に粒子 が観察さ れた	1.40	良好	—	—	—

\* 1 : 相対評価。ただし、比較例 2 においても、表面反射防止塗布組成物を塗布しなかった場合に比べ、フォトレジスト膜厚の変化に対する仕上がり線巾の変化は小さかった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、フォトレジストの表面 40  
反射防止膜として適切な低屈折率を有し、水性媒体によ  
って除去可能であり、また、塗布膜内に異物も発生せ  
ず、現像後の残渣の発生の極めて少ない、表面反射防止  
膜を形成するための組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 反射防止膜による膜内多重反射の軽減の原理を  
示す模式的断面図。

【符号の説明】

- 20 照射光
- 21 反射防止膜
- 22 フォトレジスト膜
- 23 基板
- 24 第 1 の反射光
- 25 反射防止膜とその外側との境界面
- 26 反射防止膜とフォトレジスト膜との境界面
- 27 第 2 の反射光
- 28 第 3 の反射光

(9)

特開平8-44066

【図1】

